

ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

Patent number: JP8107048
Publication date: 1996-04-23
Inventor: IKEDA KATSU HARU; HIRATSUKA KAZUYA;
KAZUHARA MANABU; MORIMOTO TAKESHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** *H01G9/038; H01G9/058; H01G9/022; H01G9/058;*
(IPC1-7): H01G9/058; H01G9/038
- **European:**
Application number: JP19950204887 19950810
Priority number(s): JP19950204887 19950810; JP19940190751 19940812

Report a data error here

Abstract of JP8107048

PURPOSE: To provide an electric double-layer capacitor which has a high withstand voltage and a substantially large energy density. **CONSTITUTION:** A polarizing electrode mainly made of active carbon is used as the positive-side electrode 1 of a pair of counter electrodes 1 and 5. Lithium is adsorbed by a chemical method or an electrochemical method by carbon material which can adsorb or release lithium in an ionized state to obtain carbonaceous material which is used as a main component of a negative side electrode 5. Nonaqueous electrolyte is employed as electrolyte 7.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-107048

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------------------|---------------|--------------------|
| H 0 1 G 9/058 9/038 | | 9375-5E 9375-5E | H 0 1 G 9/ 00 | 3 0 1 A 3 0 1 D |

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-204887 | (71)出願人 | 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)8月10日 | (72)発明者 | 池田 克治 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平6-190751 | (72)発明者 | 平塚 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内 |
| (32)優先日 | 平6(1994)8月12日 | (72)発明者 | 数原 学 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | (74)代理人 | 弁理士 泉名 謙治 |

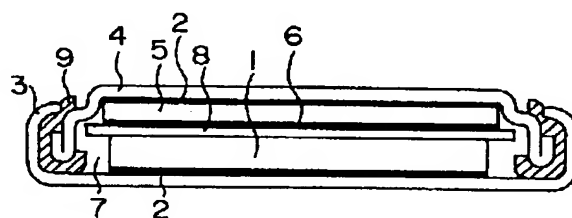
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【課題】耐電圧が高く、エネルギー密度が格段に大きい電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】対向する一対の電極1、5の正側1を活性炭を主体とする分極性電極とし、負側5をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料にリチウムを化学的方法又は電気化学的方法でリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とするものとし、電解液7を非水系電解液とする。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】セパレータを挟んで対向する電極と、電解液とを容器中に収容した電気二重層キャパシタであって、正側の電極が活性炭を主体とする分極性電極であり、負側の電極がリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極であり、電解液が非水系電解液であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】化学的方法が、負側の電極とリチウム金属箔とを接触させた状態で非水系電解液とともに予め容器中に封入しておいて加温する方法である請求項1の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】非水系電解液が、リチウム塩を0.1～2.5モル/リットル含むものである請求項1又は2の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】炭素材料が、天然黒鉛又は人造黒鉛である請求項1、2又は3の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】炭素材料が、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体である請求項1、2又は3の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】炭素材料が、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウイスカ又は黒鉛化炭素繊維である請求項1、2又は3の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】炭素材料が、フルフリルアルコール樹脂又はノボラック樹脂の熱分解物である請求項1、2又は3の電気二重層キャパシタ。

【請求項8】炭素材料が、ピッチ、コークス等の多環炭化水素縮合高分子化合物の熱分解物である請求項1、2又は3の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐電圧が高く、高エネルギー密度化が可能な電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタは、1)集電体上に活性炭を主体とする電極層を形成して平板状の分極性電極とし、対向する分極性電極の間にセパレータを挟んで素子とし、この素子を電解液とともに容器中に収容し、封口板とガスケットにより、容器の金属ケースと封口板の間をガスケットで絶縁した状態で密封して構成しているか、2)一対のシート状分極性電極の間にセパレータを重ねた状態で巻回して素子とし、この素子に電解液を含浸させて容器の金属ケース中に収容し、金属ケースの開口部を、電解液が蒸発しないように封口部材で密封して構成している。

【0003】また、大電流あるいは大容量用途向けに、多数の平板状分極性電極の間にそれぞれセパレータを挟んで積層した素子を、電解液とともに容器中に収容した電気二重層キャパシタも提案されている(特開平4-1

2

54106、特開平3-203311、特開平4-286108)。

【0004】たとえば、この種の電気二重層キャパシタでは、平板状分極性電極の形状を矩形とし、平板状分極性電極とセパレータを交互に積層して素子とし、正極及び負極とする分極性電極の端部にそれぞれ正極リード部材および負極リード部材をかしめにより接続し、正極リード部材と負極リード部材を上蓋に設けた正極端子と負極端子にそれぞれ接続し、素子に電解液を含浸して容器のケース中に収容し上蓋で密閉している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】正極および負極の両方に活性炭を主体とする分極性電極を使用した従来の電気二重層キャパシタでは、使用する電解液の溶媒と電解質の選択にもよるが、単一の電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液で約1.3V、有機溶媒系電解液で約2.5Vである。この場合、より大きいエネルギー容量の電気二重層キャパシタを実現するためには、電気二重層キャパシタの耐電圧をさらに高くすることが近道である。

【0006】小型の電気二重層キャパシタは、現在メモリバックアップ用に多く使用されており、ICの多くが5Vで駆動されていたため、電気二重層キャパシタを複数個直列に接続して5V超の耐電圧を得ていた。その後、ICが3Vで駆動されるようになってメモリバックアップの電圧も3V超で済むようになり、単一の電気二重層キャパシタで3V超の使用電圧を有する二重層キャパシタの実現が待たれている。

【0007】従来は、電気二重層キャパシタの容量を大きくするため、比表面積の大きな活性炭を採用して大容量化していたが、活性炭の比表面積は3000m²/g程度が限度であり、大比表面積の活性炭を使用する電気二重層キャパシタの単位容積当たりの容量もほぼ限界に達し、さらにICメモリをバックアップしうる時間を長くできるように、より大容量の二重層キャパシタの実現が待たれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成すべくなされたものであり、本発明の二重層キャパシタは、セパレータを挟んで対向する電極と、電解液とを容器中に収容した電気二重層キャパシタであって、正側の電極(正極)が活性炭を主体とする分極性電極であり、負側の電極(負極)がリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極であり、電解液が非水系電解液であることを特徴とする。

【0009】本発明の電気二重層キャパシタには2種類の電極が使用されており、それぞれ吸着又は吸蔵されるイオンが限定されている。すなわち、リチウムをイオン

(3)

3

化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極は、リチウムイオンのみを吸蔵でき、これが負極（非分極性電極）となる。また、活性炭を主体とした分極性電極はアニオンを吸着でき、これが正極となる。

【0010】これら正極と負極の特性をフルに発揮させるため、電解液は非水電解液とされ、また、電解液の電解質はカチオンがリチウムイオンであるリチウム塩とされる。リチウム塩としては以下のものが好ましく例示される。

【0011】 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5]_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4]_4$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。なお、上式中 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5]$ はフェニル基の3位と5位に、 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4]$ はフェニル基の4位に、それぞれ $-\text{CF}_3$ が置換されているものを意味する。

【0012】これらリチウム塩の非水系電解液中の濃度は、電気二重層キャパシタの特性が充分引き出せるように、0.1～2.5モル/リットル、さらには0.2～2.0モル/リットルとするのが好ましい。

【0013】非水系電解液の溶媒としては以下のものが好ましく例示される。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

【0014】プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、エチレンカーボネート誘導体、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキソラン、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、1,3-プロパンスルホン、4,5-ジヒドロピラン誘導体、ニトロベンゼン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、シドノン化合物、アセトニトリル、ニトロメタン、アルコキシエタン、トルエン。

【0015】高い耐電圧が得られるように、リチウム塩を溶かした非水系電解液中に含まれる水分量は150ppm以下、さらには50ppm以下とするのが好ましい。

【0016】本発明の電気二重層キャパシタの電極のうち、活性炭を主体とする分極性電極の正極は、好ましくは活性炭と電子伝導性を付与する導電剤で構成される。

4

分極性電極は、従来知られている種々の方法で形成できる。たとえば、活性炭粉末に導電剤のカーボンブラックと結合剤のフェノール系樹脂とを混合したものをプレス成形し、得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で焼成し、水蒸気雰囲気中で賦活することにより、主として活性炭とカーボンブラックの導電剤からなる分極性電極（正極）が得られる。この正極は集電体に導電性接着剤等を用いて接合するのが好ましい。

【0017】また、活性炭粉末、カーボンブラック（導電剤）及び結合剤をアルコールの存在下で混練し、シート状に成形し、次いで乾燥すれば分極性電極が得られる。分極性電極の正極は、導電性接着剤等を用いて集電体と接合するのが好ましい。結合剤としては、たとえばポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、活性炭粉末、導電剤のカーボンブラック及び結合剤に溶媒を混合してスラリーとし、集電体の金属箔表面に塗布して乾燥し、集電体と一体化された正極とする方法も好ましい方法である。

【0018】また、電極のうち、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする負極は、好ましくはリチウムをイオン化した状態で吸蔵しうる炭素材料と結合剤で構成される。この負極は、たとえば以下のような方法で形成できる。

【0019】1) リチウムをイオン化した状態で吸蔵しうる炭素材料の粉末と結合剤とをアルコールの存在下で混練し、シート状に成形後乾燥して負極とする。次いでこの負極を導電性接着剤等を用いて集電体に接合し、リチウム箔を負極に接触させた状態で電気二重層キャパシタの容器中に封入した後加温し、リチウムを炭素材料に吸蔵させる。好ましい結合剤には、たとえばポリテトラフルオロエチレンがある。

【0020】2) リチウムをイオン化した状態で吸蔵しうる炭素材料の粉末と結合剤に溶媒を混合してスラリーとし、集電体の金属箔上に塗布後乾燥し、集電体と一体化された負極とする。これら正極と負極を製造するに際し、スラリーを塗布する場合に用いる好ましい結合剤としては、ポリビニリデンフルオリド、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸がある。

【0021】スラリーの溶媒は、これら結合剤を溶解しうるものを使用するのが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール、水等が使用できる。また、上記架橋ポリマーの架橋剤には、たとえばアミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類、ベル

(4)

5

オキシド類が使用できる。

【0022】正極に使用できる活性炭には、やしがら系活性炭、石油コークス系活性炭等があり、大容量の電気二重層キャパシタを得るには石油コークス系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理の方法には、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法等があり、より大容量の電気二重層キャパシタを得るには熔融KOH賦活処理法によるものを使用するのが好ましい。

【0023】また、導電性を高めるために正極に配合するカーボンブラック等の導電剤の量は少ないとその効果がほとんどなく、多すぎると容量が小さくなるので、活性炭及びバインダの含量中1～50重量%とするのが好ましい。正極に配合しうる好ましい導電剤としては、他にケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバー、酸化チタン、酸化ルテニウムがある。

【0024】また、活性炭としては、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下で、比表面積が $1500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ のものを使用するのが好ましく、このような活性炭の使用によって電気二重層キャパシタの容量を大きく、かつ内部抵抗を低くできる。

【0025】負極の主な構成材料である、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウイスカ、黒鉛化炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の熱分解物、ノボラック樹脂の熱分解物、ピッチ、コークス等の縮合多環炭化水素化合物の熱分解物が好ましい。

【0026】天然黒鉛は、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有する好ましい天然黒鉛とは、広角X線回折で測定される面間隔 d_{002} が 0.336nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 100nm 以上のものである。

【0027】天然黒鉛の精製方法として、一般に硝酸、硫酸、フッ酸等による酸洗浄が行われるが、不純物を効果的に除くため、フッ酸による酸洗浄を行ったものを使用するのが好ましい。特に、酸洗浄によって不純物を除去した、純度が99%以上の天然黒鉛を使用するのが好ましい。

【0028】人造黒鉛は、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が 0.337nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 20nm 以上のものである。人造黒鉛は出発物質を選ぶことによって高純度のものが容易に得られるので、純度が99.5%以上のものを使用するのが好ましい。

【0029】黒鉛化メソカーボン小球体は、不活性雰囲気中において 2500°C 以上の高温で熱処理された発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。

6

発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が 0.338nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 20nm 以上のものである。

【0030】黒鉛化メソフェーズカーボン繊維は、不活性雰囲気中において 2500°C 以上の高温で熱処理された発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が 0.337nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 25nm 以上のものである。

【0031】黒鉛ウイスカーは、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が 0.338nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 10nm 以上のものである。

【0032】黒鉛化炭素繊維は、アクリロニトリル樹脂等を不活性雰囲気中において 2500°C 以上の高温で熱処理した、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が 0.337nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 10nm 以上のものである。

【0033】フルフリルアルコール樹脂の熱分解物は、フルフリルアルコール樹脂を不活性雰囲気中において $1000\sim1500^\circ\text{C}$ で熱処理した不純物の少ないものが好ましい。 $1000\sim1500^\circ\text{C}$ の熱処理によって、この熱分解物の広角X線回折により測定される面間隔 d_{002} は $0.375\sim0.39\text{nm}$ となる。

【0034】ノボラック樹脂の熱分解物は、ノボラック樹脂を不活性雰囲気中において 800°C 以下の温度で熱処理した、熱処理後の炭素材料のH/C原子比が $0.25\sim0.28$ であるものが好ましい。この熱分解物を広角X線回折で測定した面間隔 d_{002} は 0.37nm 以上となる。

【0035】ピッチ、コークス等の多環炭化水素縮合高分子化合物の熱分解物は、ピッチ、コークス等の多環炭化水素縮合高分子化合物を不活性雰囲気中において $500\sim1800^\circ\text{C}$ で熱処理した、広角X線回折で測定した面間隔 d_{002} が $0.34\sim0.37\text{nm}$ であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が $1.2\sim23\text{nm}$ のものが好ましい。

【0036】リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料の粉末は、好ましくは平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下のものを使用する。これによって、電気二重層キャパシタの容量を大きくでき、かつ内部抵抗を低くできる。また、正極と負極に配合する結合剤の量は $0.5\sim20\text{重量}\%$ とするのが好ましい。結合剤が $0.5\text{重量}\%$ 未満であると電極の結合強度が不足し、 $20\text{重量}\%$ 超であると内部抵抗が増大したり、容量が小さくなったりす

(5)

7

るためである。容量と結合強度のバランスを考慮すると、結合剤の配合量は0.5～10重量%とするのがより好ましい。

【0037】電極は、薄い塗布膜、シート状又は板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであってもよい。集電体は電気化学的及び化学的に耐食性のある導電体であればよく、正極に用いる好ましい集電体には、ステンレス、アルミニウム、チタン又はタンタルがある。これらのうち、ステンレス及びアルミニウムがその性能と入手する価格が安い点で好ましい。負極の集電体には、リチウムと反応しないステンレス、銅又はニッケルを使用するのが好ましい。

【0038】また、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムを吸蔵させておく方法としては、たとえば次の方法がある。

【0039】1) 粉末状のリチウムをリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料と混合しておく化学的方法。

【0040】2) 負側の電極とリチウム金属箔とを接触させた状態で非水系電解液とともに予め容器中に封入し、次いで加温してリチウムをイオン化させ、イオン化した状態のリチウムを炭素材料中に取り込ませる化学的方法。

【0041】3) リチウム塩を含む非水系電解液中において、一方をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極とし、もう一方をリチウム金属の電極として電流を通じ、炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる電気化学的方法。

【0042】これら1)～3)の方法のうち、2)は簡便なので特に好ましい。

【0043】

【作用】本発明によれば、従来の電気二重層キャパシタと比べ、耐電圧が顕著に高く容量の大きい、従来製品の2倍から4倍程度のエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタが得られる。本発明は、コイン型のような小サイズの電気二重層キャパシタに適用しても顕著な効果が得られるが、静電容量が100～10000F、もしくは電流3～1000Aの、超大容量、大電流向けの電気二重層キャパシタにも好適である。

【0044】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例によって説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されない。

【0045】【実施例1】KOH賦活処理法で賦活された石油コークス系活性炭粉末(比表面積2200m²/g、平均粒径5μm)80重量%、ケッチェンブラックEC10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物にエタノールを加えて混練し、ロール圧延して幅10cm、長さ10cm、厚さ1.2mmのシートとし、次いでこのシートを200℃で2時間乾燥

8

して電極シートとした。

【0046】この電極シートを直径12mmの円形に打ち抜いて得た電極1を、図1に示したように黒鉛系の導電性接着剤2を使用してステンレス316製容器のケース3の内底に接着した。次に、天然黒鉛粉末(純度99.3%、黒鉛結晶の面間隔d₀₀₂=0.3355nm、結晶粒子のc軸に垂直な方向のサイズL_c=200nm以上、平均粒径10μm)90重量%とポリビニリデンフルオリド10重量%からなる混合物に対し、N-メチルピロリドン重量比で3倍量加え、超音波攪拌し、ポリビニリデンフルオリドがN-メチルピロリドンに溶解した天然黒鉛のスラリーとし、このスラリーをステンレス316製容器の上蓋4に塗布、190℃で1時間乾燥して直径12.5mm、厚さ0.1mmの塗膜5が付いた上蓋4を得た。

【0047】この負極(非分極性電極)となる上蓋4と正極(分極性電極)となるケース3を、200℃の真空下において4時間乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックス中に移し、負極となる上蓋4の塗膜5上に直径8mm、厚さ0.02mmのリチウム金属箔6を圧着し、1.2mol/リットルの濃度のLiBF₄を含むエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート(容積比1:1)の溶液7を両電極に含浸した。その後、セパレータ8を挟んで両電極を対向させ、ポリプロピレン製絶縁ガスケット9を用いてかしめ封口した。

【0048】このコイン型電気二重層キャパシタを70℃の恒温槽中に16時間放置した。この操作により、上蓋に塗布した塗膜5(負極)と電気的に接触していたリチウム金属箔がイオン化した状態で負極中に取り込まれた。得られたコイン型電気二重層キャパシタの寸法は、直径18.3mm、厚さ2.0mmである。リチウムがイオン化した状態で吸蔵されていることは、ESRによって確認された。

【0049】【実施例2】実施例1において、天然黒鉛に代えて人造黒鉛(純度99.9%、d₀₀₂=0.3365nm、L_c=50nm以上、平均粒径7μm)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0050】【実施例3】実施例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化メソフェーズカーボン小球体(純度99.6%、d₀₀₂=0.3366nm、L_c=55nm以上、平均粒径18μm)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0051】【実施例4】実施例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化ウィスカー(純度99.8%、d₀₀₂=0.336nm、L_c=10nm以上、直径約1μm、長さ約60μmの針状品)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0052】【実施例5】実施例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化炭素繊維(純度99.7%、d₀₀₂=

(6)

9

0.337 nm、 $L_c = 25$ nm以上、直径約10 μ m、長さ約40 μ mの繊維)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0053】[実施例6] 実施例1において、天然黒鉛に代えてフルフリルアルコール樹脂の熱分解物(120℃熱処理、 $d_{002} = 0.38$ nm、平均粒径15 μ m)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0054】[実施例7] 実施例1において、天然黒鉛に代えてノボラック樹脂の熱分解物(650℃で熱処理され、熱分解物中のH/C原子比=0.27、 $d_{002} = 0.386$ nm、平均粒径15 μ m)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0055】[実施例8] 実施例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化メソフェーズカーボン繊維(純度99.5%、熱処理温度300℃、 $d_{002} = 0.3365$ nm、 $L_c = 40$ nm、繊維径10 μ m、繊維長200 μ m)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0056】[実施例9] 実施例1において、天然黒鉛に代えて石油ピッチの熱処理物(N_2 雰囲気中で1時間800℃で熱処理して炭素化後室温に冷却し、次いで N_2 雰囲気中で3時間1600℃で熱処理したもの、 $d_{002} = 0.35$ nm、 $L_c = 5$ nm、平均粒径20 μ m)を用い、他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0057】[比較例1] KOH賦活処理法で賦活された石油コークス系活性炭粉末(比表面積2200 m^2/g 、平均粒径5 μ m)80重量%、ケッチェンブラック EC10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物にエタノールを加えて混練し、ロール圧延して幅10 cm、長さ10 cm、厚さ0.65 mmの電極シートを得た。ついでこの電極シートを200℃で2時間乾燥した。

【0058】この電極シートを直径12 mmの円形に打ち抜き、図1に示したように導電性接着剤を使用してステンレス製容器の上蓋の内面とケースの内底に接着した。これらを200℃の真空中において4時間乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックス中に移し、1.0モル/リットルの濃度のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を両電極に含浸した。次いで実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0059】[比較例2~10] 実施例1~9において、実施例1~9の場合のように負極とする容器の上蓋の塗膜上にリチウム金属箔を載せず、また、70℃の恒温槽中加温しないで(リチウム金属箔を使用しないで)、他はそれぞれ実施例1~9と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

10

【0060】実施例1~9及び比較例1~10で得た電気二重層キャパシタについて、その静電容量、耐電圧(可使用電圧)及び内部抵抗を測定した結果を表1に示す。表1の結果から、本発明による電気二重層キャパシタは、従来の電気二重層キャパシタと比べて耐電圧と静電容量が顕著に大きく、エネルギー密度も格段に大きいことが分かる。

【0061】

【表1】

| | 静電容量 | 耐電圧 | 内部抵抗 |
|------|-------|-------|--------------|
| 実施例1 | 5.2 F | 4.3 V | 8.5 Ω |
| 2 | 5.0 F | 4.2 V | 8.3 Ω |
| 3 | 4.9 F | 4.2 V | 7.8 Ω |
| 4 | 5.0 F | 4.2 V | 8.0 Ω |
| 5 | 4.3 F | 4.1 V | 8.2 Ω |
| 6 | 5.0 F | 4.1 V | 7.9 Ω |
| 7 | 5.1 F | 4.1 V | 7.8 Ω |
| 8 | 5.2 F | 4.3 V | 8.0 Ω |
| 9 | 4.7 F | 4.1 V | 8.3 Ω |
| 比較例1 | 2.2 F | 2.6 V | 6.0 Ω |
| 2 | 1.1 F | 3.0 V | 9.8 Ω |
| 3 | 0.9 F | 3.2 V | 9.7 Ω |
| 4 | 1.8 F | 3.1 V | 8.9 Ω |
| 5 | 2.2 F | 3.4 V | 8.1 Ω |
| 6 | 0.9 F | 3.0 V | 9.1 Ω |
| 7 | 2.3 F | 3.3 V | 7.5 Ω |
| 8 | 2.6 F | 3.4 V | 7.1 Ω |
| 9 | 0.9 F | 2.9 V | 8.9 Ω |
| 10 | 2.4 F | 3.1 V | 9.1 Ω |

【0062】

【発明の効果】本発明による電気二重層キャパシタが3 V超の高い耐電圧を有していることから、コイン型電気二重層キャパシタを用いる最近の3 Vで駆動されるパソコンのバックアップの場合、電気二重層キャパシタを直列に接続することなく単一でバックアップが可能となる。また、エネルギー密度が従来の電気二重層キャパシタ(比較例1)と比べて約4倍あるため、パワー用に使用される高エネルギー密度の電気二重層キャパシタとしても、その実用的価値は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によってコイン型の電気二重層キャパシタを製造する場合の、中間工程を示すコイン型の電気二重層キャパシタの一例の縦断面図。

【符号の説明】

1：正極

2：黒鉛系導電性接着剤

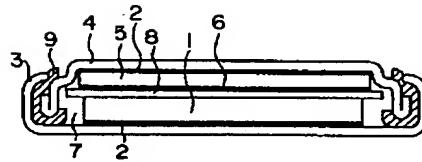
(7)

12

11
3 : ステンレス 316 製容器のケース
4 : ステンレス 316 製容器の上蓋
5 : 負極
6 : リチウム金属箔

7 : 電解液
8 : セパレータ
9 : ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 森本 剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成14年4月12日(2002.4.12)

【公開番号】特開平8-107048
【公開日】平成8年4月23日(1996.4.23)
【年通号数】公開特許公報8-1071
【出願番号】特願平7-204887
【国際特許分類第7版】

H01G 9/058
9/038

【F I】

H01G 9/00 301 A
301 D

【手続補正書】

【提出日】平成14年1月17日(2002.1.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】セパレータを挟んで対向する電極と、電解液とを容器中に収容した電気二重層キャパシタであって、正側の電極が活性炭を主体とする分極性電極であり、負側の電極がリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極であり、前記炭素材料が黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウイスカ又は黒鉛化炭素繊維であり、電解液が非水系電解液であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】前記炭素材料が、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.338nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が20nm以上の黒鉛化メソフェーズカーボン小球体である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】前記炭素材料が、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.337nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が25nm以上の黒鉛化メソフェーズカーボン繊維である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】前記炭素材料が、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.338nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が10nm以上の黒鉛化ウイスカである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】前記炭素材料が、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.337nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が10nm以上の黒鉛化炭素繊維である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】前記炭素材料にリチウムを吸蔵させる方法が、負側の電極とリチウム金属箔とを接触させた状態で非水系電解液とともに予め容器中に封入しておいて加温する化学的方法である請求項1～5のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】前記炭素材料は、平均粒径が30 μ m以下である請求項1～6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐電圧が高く、高エネルギー密度化が可能な電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタは、1)集電体上に活性炭を主体とする電極層を形成して平板状の分極性電極とし、対向する分極性電極の間にセパレータを挟んで素子とし、この素子を電解液とともに容器中に収容し、封口板とガスケットにより、容器の金属ケースと封口板の間をガスケットで絶縁した状態で密封して構成しているか、2)一対のシート状分極性電極の間にセパレータを重ねた状態で巻回して素子とし、この素子に電解液を含浸させて容器の金属ケース中に収容し、金属ケースの開口部を、電解液が蒸発しないように封口部材で密封して構成している。

10 【0003】また、大電流あるいは大容量用途向けに、多数の平板状分極性電極の間にそれぞれセパレータを挟んで積層した素子を、電解液とともに容器中に収容した電気二重層キャパシタも提案されている(特開平4-154106、特開平3-203311、特開平4-286108)。

(2)

3

【0004】たとえば、この種の電気二重層キャパシタでは、平板状分極性電極の形状を矩形とし、平板状分極性電極とセパレータを交互に積層して素子とし、正極及び負極とする分極性電極の端部にそれぞれ正極リード部材及び負極リード部材をかしめにより接続し、正極リード部材と負極リード部材を上蓋に設けた正極端子と負極端子にそれぞれ接続し、素子に電解液を含浸して容器のケース中に収容し上蓋で密閉している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】正極及び負極の両方に活性炭を主体とする分極性電極を使用した従来の電気二重層キャパシタでは、使用する電解液の溶媒と電解質の選択にもよるが、単一の電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液で約1.3V、有機溶媒系電解液で約2.5Vである。この場合、より大きいエネルギー容量の電気二重層キャパシタを実現するためには、電気二重層キャパシタの耐電圧をさらに高くすることが近道である。

【0006】小型の電気二重層キャパシタは、現在メモリバックアップ用に多く使用されており、ICの多くが5Vで駆動されていたため、電気二重層キャパシタを複数個直列に接続して5V超の耐電圧を得ていた。その後、ICが3Vで駆動されるようになってメモリバックアップの電圧も3V超で済むようになり、単一の電気二重層キャパシタで3V超の使用電圧を有する電気二重層キャパシタの実現が待たれている。

【0007】従来は、電気二重層キャパシタの容量を大きくするため、比表面積の大きな活性炭を採用して大容量化していたが、活性炭の比表面積は3000m²/g程度が限度であり、大比表面積の活性炭を使用する電気二重層キャパシタの単位容積当たりの容量もほぼ限界に達し、さらにICメモリをバックアップしうる時間を長くできるように、より大容量の電気二重層キャパシタの実現が待たれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成すべくなされたものであり、本発明の電気二重層キャパシタは、セパレータを挟んで対向する電極と、電解液とを容器中に収容した電気二重層キャパシタであって、正側の電極（正極）が活性炭を主体とする分極性電極であり、前記炭素材料が黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウィスカ又は黒鉛化炭素繊維であり、負側の電極（負極）がリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法で予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極であり、電解液が非水系電解液であることを特徴とする。

【0009】本発明の電気二重層キャパシタには2種類の電極が使用されており、それぞれ吸着又は吸蔵されるイオンが限定されている。すなわち、リチウムをイオン

4

化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極は、リチウムイオンのみを吸蔵でき、これが負極（非分極性電極）となる。また、活性炭を主体とした分極性電極はアニオンを吸着でき、これが正極となる。

【0010】これら正極と負極の特性をフルに発揮させるため、電解液は非水系電解液とされ、また、電解液の電解質はカチオンがリチウムイオンであるリチウム塩とされる。リチウム塩としては以下のものが好ましく例示される。

【0011】LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、LiB(C₆H₅)₄、LiC₄F₉SO₃、LiC₈F₁₇SO₃、LiB[C₆H₃(CF₃)_{2-3,5}]₄、LiB(C₆F₅)₄、LiB[C₆H₄(CF₃)₄]₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCF₃CO₂、LiN(CF₃SO₂)₂。なお、上式中[C₆H₃(CF₃)_{2-3,5}]はフェニル基の3位と5位に、[C₆H₄(CF₃)₄]はフェニル基の4位に、それぞれ-CF₃が置換されているものを意味する。

【0012】これらリチウム塩の非水系電解液中の濃度は、電気二重層キャパシタの特性が充分引き出せるように、0.1~2.5モル/リットル、さらには0.2~2.0モル/リットルとするのが好ましい。

【0013】非水系電解液の溶媒としては以下のものが好ましく例示される。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

【0014】プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、エチレンカーボネート誘導体、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキサラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサラン、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、1,3-プロパンスルホン、4,5-ジヒドロピラン誘導体、ニトロベンゼン、1,3-ジオキササン、1,4-ジオキササン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、シドノン化合物、アセトニトリル、ニトロメタン、アルコキシエタン、トルエン。

【0015】高い耐電圧が得られるように、リチウム塩を溶かした非水系電解液中に含まれる水分量は150ppm以下、さらには50ppm以下とするのが好ましい。

【0016】本発明の電気二重層キャパシタの電極のうち、活性炭を主体とする分極性電極の正極は、好ましくは活性炭と電子伝導性を付与する導電剤で構成される。

(3)

5

分極性電極は、従来知られている種々の方法で形成できる。たとえば、活性炭粉末に導電剤のカーボンブラックと結合剤のフェノール系樹脂とを混合したものをプレス成形し、得られた成形体を不活性ガス雰囲気中で焼成し、水蒸気雰囲気中で賦活することにより、主として活性炭とカーボンブラックの導電剤からなる分極性電極（正極）が得られる。この正極は集電体に導電性接着剤等を用いて接合するのが好ましい。

【0017】また、活性炭粉末、カーボンブラック（導電剤）及び結合剤をアルコールの存在下で混練し、シート状に成形し、次いで乾燥すれば分極性電極が得られる。分極性電極の正極は、導電性接着剤等を用いて集電体と接合するのが好ましい。結合剤としては、たとえばポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、活性炭粉末、導電剤のカーボンブラック及び結合剤に溶媒を混合してスラリーとし、集電体の金属箔表面に塗布して乾燥し、集電体と一体化された正極とする方法も好ましい方法である。

【0018】また、電極のうち、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を主体とする負極は、好ましくはリチウムをイオン化した状態で吸蔵しうる炭素材料と結合剤で構成される。この負極は、たとえば以下のような方法で形成できる。

【0019】1) リチウムをイオン化した状態で吸蔵しうる炭素材料の粉末と結合剤とをアルコールの存在下で混練し、シート状に成形後乾燥して負極とする。次いでこの負極を導電性接着剤等を用いて集電体に接合し、リチウム箔を負極に接触させた状態で電気二重層キャパシタの容器中に封入した後加温し、リチウムを炭素材料に吸蔵させる。好ましい結合剤には、たとえばポリテトラフルオロエチレンがある。

【0020】2) リチウムをイオン化した状態で吸蔵しうる炭素材料の粉末と結合剤に溶媒を混合してスラリーとし、集電体の金属箔上に塗布後乾燥し、集電体と一体化された負極とする。これら正極と負極を製造するに際し、スラリーを塗布する場合に用いる好ましい結合剤としては、ポリビニリデンフルオリド、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸がある。

【0021】スラリーの溶媒は、これら結合剤を溶解しうるものを使用するのが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール、水等が使用できる。また、上記架橋ポリマーの架橋剤には、たとえばアミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類、ペル

6

オキシド類が使用できる。

【0022】正極に使用できる活性炭には、やしがら系活性炭、石油コークス系活性炭等があり、大容量の電気二重層キャパシタを得るには石油コークス系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理の方法には、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法等があり、より大容量の電気二重層キャパシタを得るには熔融KOH賦活処理法によるものを使用するのが好ましい。

【0023】また、導電性を高めるために正極に配合するカーボンブラック等の導電剤の量は少ないとその効果がほとんどなく、多すぎると容量が小さくなるので、活性炭及びバインダの含量中1～50重量%とするのが好ましい。正極に配合しうる好ましい導電剤としては、他にケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバー、酸化チタン、酸化ルテニウムがある。

【0024】また、活性炭としては、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下で、比表面積が $1500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ のものを使用するのが好ましく、このような活性炭の使用によって電気二重層キャパシタの容量を大きく、かつ内部抵抗を低くできる。

【0025】負極の主な構成材料である、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウィスカ、黒鉛化炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の熱分解物、ノボラック樹脂の熱分解物、ピッチ、コークス等の縮合多環炭化水素化合物の熱分解物が挙げられるが、本発明では黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウィスカ又は黒鉛化炭素繊維を使用する。

【0026】天然黒鉛は、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有する好ましい天然黒鉛とは、広角X線回折で測定される面間隔 d_{002} が 0.336nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 100nm 以上のものである。

【0027】天然黒鉛の精製方法として、一般に硝酸、硫酸、フッ酸等による酸洗浄が行われるが、不純物を効果的に除くため、フッ酸による酸洗浄を行ったものを使用するのが好ましい。特に、酸洗浄によって不純物を除去した、純度が99%以上の天然黒鉛を使用するのが好ましい。

【0028】人造黒鉛は、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が 0.337nm 以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が 20nm 以上のものである。人造黒鉛は出発物質を選ぶことによって高純度のものが容易に得られるので、純度が99.5%以上のものを使用するのが好ましい。

(4)

7

【0029】黒鉛化メソカーボン小球体は、不活性雰囲気中において2500℃以上の高温で熱処理された発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.338nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が20nm以上のものである。

【0030】黒鉛化メソフェーズカーボン繊維は、不活性雰囲気中において2500℃以上の高温で熱処理された発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.337nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が25nm以上のものである。

【0031】黒鉛ウイスカは、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.338nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が10nm以上のものである。

【0032】黒鉛化炭素繊維は、アクリロニトリル樹脂等を不活性雰囲気中において2500℃以上の高温で熱処理した、発達した結晶構造を有する不純物の少ないものが好ましい。発達した結晶構造を有するものとは、広角X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.337nm以下であり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が10nm以上のものである。

【0033】フルフリルアルコール樹脂の熱分解物は、フルフリルアルコール樹脂を不活性雰囲気中において1000～1500℃で熱処理した不純物の少ないものが好ましい。1000～1500℃の熱処理によって、この熱分解物の広角X線回折により測定される面間隔 d_{002} は0.375～0.39nmとなる。

【0034】ノボラック樹脂の熱分解物は、ノボラック樹脂を不活性雰囲気中において800℃以下の温度で熱処理した、熱処理後の炭素材料のH/C原子比が0.25～0.28であるものが好ましい。この熱分解物を広角X線回折で測定した面間隔 d_{002} は0.37nm以上となる。

【0035】ピッチ、コークス等の多環炭化水素縮合高分子化合物の熱分解物は、ピッチ、コークス等の多環炭化水素縮合高分子化合物を不活性雰囲気中において500～1800℃で熱処理した、広角X線回折で測定した面間隔 d_{002} が0.34～0.37nmであり、結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が1.2～23nmのものが好ましい。

【0036】リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料の粉末は、好ましくは平均粒径が30μm以下のものを使用する。これによって、電気二重層キャパシタの容量を大きくでき、かつ内部抵抗を低くできる。また、正極と負極に配合する結合剤の量は0.5～

8

20重量%とするのが好ましい。結合剤が0.5重量%未満であると電極の結合強度が不足し、20重量%超であると内部抵抗が増大したり、容量が小さくなったりするためである。容量と結合強度のバランスを考慮すると、結合剤の配合量は0.5～10重量%とするのがより好ましい。

【0037】電極は、薄い塗布膜、シート状又は板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであつてもよい。集電体は電気化学的及び化学的に耐食性のある導電体であればよく、正極に用いる好ましい集電体には、ステンレス、アルミニウム、チタン又はタンタルがある。これらのうち、ステンレス及びアルミニウムがその性能と入手する価格が安い点で好ましい。負極の集電体には、リチウムと反応しないステンレス、銅又はニッケルを使用するのが好ましい。

【0038】また、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムを吸蔵させておく方法としては、たとえば次の方法がある。

【0039】1) 粉末状のリチウムをリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料と混合しておく化学的方法。

【0040】2) 負側の電極とリチウム金属箔とを接触させた状態で非水系電解液とともに予め容器中に封入し、次いで加温してリチウムをイオン化させ、イオン化した状態のリチウムを炭素材料中に取り込ませる化学的方法。

【0041】3) リチウム塩を含む非水系電解液中において、一方をリチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極とし、もう一方をリチウム金属の電極として電流を通じ、炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる電気化学的方法。

【0042】これら1)～3)の方法のうち、2)は簡便なので特に好ましい。

【0043】

【作用】本発明によれば、従来の電気二重層キャパシタと比べ、耐電圧が顕著に高く容量の大きい、従来製品の2倍から4倍程度のエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタが得られる。本発明は、コイン型のような小サイズの電気二重層キャパシタに適用しても顕著な効果が得られるが、静電容量が100～10000F、もしくは電流3～1000Aの、超大容量、大電流向けの電気二重層キャパシタにも好適である。

【0044】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例によって説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されない。

【0045】[例1(参考例)]

KOH賦活処理法で賦活された石油コークス系活性炭粉末(比表面積2200m²/g、平均粒径5μm)80重量%、ケッチェンブラックEC10重量%、ポリテト

(5)

9

ラフルオロエチレン10重量%からなる混合物にエタノールを加えて混練し、ロール圧延して幅10cm、長さ10cm、厚さ1.2mmのシートとし、次いでこのシートを200℃で2時間乾燥して電極シートとした。

【0046】この電極シートを直径12mmの円形に打ち抜いて得た電極を正極1とし、図1に示したように黒鉛系の導電性接着剤2を使用してステンレス316製容器のケース3の内底に接着した。次に、天然黒鉛粉末

(純度99.3%、黒鉛結晶の面間隔 $d_{002}=0.3355\text{nm}$ 、結晶粒子のc軸に垂直な方向のサイズ $L_c=200\text{nm}$ 以上、平均粒径 $10\mu\text{m}$)90重量%とポリビニリデンフルオリド10重量%からなる混合物に対し、N-メチルピロリドン重量比で3倍量加え、超音波攪拌し、ポリビニリデンフルオリドがN-メチルピロリドンに溶解した天然黒鉛のスラリーとし、このスラリーをステンレス316製容器の上蓋4に塗布、190℃で1時間乾燥して直径12.5mm、厚さ0.1mmの塗膜からなる負極5が付いた上蓋4を得た。

【0047】この負極5(非分極性電極)が形成された上蓋4と正極1(分極性電極)が形成されたケース3を、200℃の真空下において4時間乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックス中に移し、負極5である塗膜上に直径8mm、厚さ0.02mmのリチウム金属箔6を圧着し、1.2mol/リットルの濃度の LiBF_4 を含むエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート(容積比1:1)の溶液7を両電極に含浸した。その後、セパレータ8を挟んで両電極を対向させ、ポリプロピレン製絶縁ガスケット9を用いてかしめ封口した。

【0048】このコイン型電気二重層キャパシタを70℃の恒温槽中に16時間放置した。この操作により、上蓋に塗布した塗膜からなる負極5と電気的に接触していたリチウム金属箔6がイオン化した状態で負極5中に取り込まれた。得られたコイン型電気二重層キャパシタの寸法は、直径18.3mm、厚さ2.0mmである。リチウムがイオン化した状態で吸蔵されていることは、ESRによって確認された。

【0049】【例2(参考例)】

例1において、天然黒鉛に代えて人造黒鉛(純度99.9%、 $d_{002}=0.3365\text{nm}$ 、 $L_c=50\text{nm}$ 以上、平均粒径 $7\mu\text{m}$)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0050】【例3(実施例)】

例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化メソフェーズカーボン小球体(純度99.6%、 $d_{002}=0.3366\text{nm}$ 、 $L_c=55\text{nm}$ 以上、平均粒径 $18\mu\text{m}$)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0051】【例4(実施例)】

例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化ウィスカ(純度99.8%、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、 $L_c=10\text{nm}$

10

m以上、直径約 $1\mu\text{m}$ 、長さ約 $60\mu\text{m}$ の針状品)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0052】【例5(実施例)】

例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化炭素繊維(純度99.7%、 $d_{002}=0.337\text{nm}$ 、 $L_c=25\text{nm}$ 以上、直径約 $10\mu\text{m}$ 、長さ約 $40\mu\text{m}$ の繊維)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0053】【例6(参考例)】

例1において、天然黒鉛に代えてフルフリルアルコール樹脂の熱分解物(1200℃熱処理、 $d_{002}=0.38\text{nm}$ 、平均粒径 $15\mu\text{m}$)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0054】【例7(参考例)】

例1において、天然黒鉛に代えてノボラック樹脂の熱分解物(650℃で熱処理され、熱分解物中のH/C原子比 $=0.27$ 、 $d_{002}=0.386\text{nm}$ 、平均粒径 $15\mu\text{m}$)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0055】【例8(実施例)】

例1において、天然黒鉛に代えて黒鉛化メソフェーズカーボン繊維(純度99.5%、熱処理温度300℃、 $d_{002}=0.3365\text{nm}$ 、 $L_c=40\text{nm}$ 、繊維径 $10\mu\text{m}$ 、繊維長 $200\mu\text{m}$)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0056】【例9(参考例)】

例1において、天然黒鉛に代えて石油ピッチの熱処理物(N_2 雰囲気中で1時間800℃で熱処理して炭素化後室温に冷却し、次いで N_2 雰囲気中で3時間1600℃で熱処理したもの、 $d_{002}=0.35\text{nm}$ 、 $L_c=5\text{nm}$ 、平均粒径 $20\mu\text{m}$)を用い、他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0057】【比較例1】

KOH賦活処理法で賦活された石油コークス系活性炭粉末(比表面積 $2200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $5\mu\text{m}$)80重量%、ケッチェンブラックEC10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物にエタノールを加えて混練し、ロール圧延して幅10cm、長さ10cm、厚さ0.65mmの電極シートを得た。ついでこの電極シートを200℃で2時間乾燥した。

【0058】この電極シートを直径12mmの円形に打ち抜き、図1に示したように導電性接着剤を使用してステンレス製容器の上蓋の内面とケースの内底に接着した。これらを200℃の真空下において4時間乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックス中に移し、1.0mol/リットルの濃度のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を両電極に含浸した。次いで例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

(6)

11

【0059】〔比較例2～10〕

例1～9において、例1～9の場合のように負極とする容器の上蓋の塗膜上にリチウム金属箔を載せず、また、70℃の恒温槽中加温しないで（リチウム金属箔を使用しないで）、他はそれぞれ例1～9と同様にしてそれぞれ比較例2～10のコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。

【0060】例1～9及び比較例1～10で得た電気二重層キャパシタについて、その静電容量、耐電圧（可使*

12

*用電圧）及び内部抵抗を測定した結果を表1に示す。表1の結果から、本発明による電気二重層キャパシタは、従来の電気二重層キャパシタと比べて耐電圧と静電容量が顕著に大きく、エネルギー密度も格段に大きいことが分かる。

【0061】

【表1】

| | 静電容量 | 耐電圧 | 内部抵抗 |
|---------|-------|-------|-------|
| 例1（参考例） | 5.2 F | 4.3 V | 8.5 Ω |
| 例2（参考例） | 5.0 F | 4.2 V | 8.3 Ω |
| 例3（実施例） | 4.9 F | 4.2 V | 7.8 Ω |
| 例4（実施例） | 5.0 F | 4.2 V | 8.0 Ω |
| 例5（実施例） | 4.3 F | 4.1 V | 8.2 Ω |
| 例6（参考例） | 5.0 F | 4.1 V | 7.9 Ω |
| 例7（参考例） | 5.1 F | 4.1 V | 7.8 Ω |
| 例8（実施例） | 5.2 F | 4.3 V | 8.0 Ω |
| 例9（参考例） | 4.7 F | 4.1 V | 8.3 Ω |
| 比較例1 | 2.2 F | 2.6 V | 6.0 Ω |
| 比較例2 | 1.1 F | 3.0 V | 9.8 Ω |
| 比較例3 | 0.9 F | 3.2 V | 9.7 Ω |
| 比較例4 | 1.8 F | 3.1 V | 8.9 Ω |
| 比較例5 | 2.2 F | 3.4 V | 8.1 Ω |
| 比較例6 | 0.9 F | 3.0 V | 9.1 Ω |
| 比較例7 | 2.3 F | 3.3 V | 7.5 Ω |
| 比較例8 | 2.6 F | 3.4 V | 7.1 Ω |
| 比較例9 | 0.9 F | 2.9 V | 8.9 Ω |
| 比較例10 | 2.4 F | 3.1 V | 9.1 Ω |

【0062】

【発明の効果】本発明による電気二重層キャパシタが3V超の高い耐電圧を有していることから、コイン型電気二重層キャパシタを用いる最近の3Vで駆動されるパソコンのバックアップの場合、電気二重層キャパシタを直列に接続することなく単一でバックアップが可能となる。また、エネルギー密度が従来の電気二重層キャパシタ（比較例1）と比べて約4倍あるため、パワー用に使用される高エネルギー密度の電気二重層キャパシタとしても、その実用的価値は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によってコイン型の電気二重層キャパシ

タを製造する場合の、中間工程を示すコイン型の電気二重層キャパシタの一例の縦断面図。

【符号の説明】

- 1：正極
- 2：黒鉛系導電性接着剤
- 3：ステンレス316製容器のケース
- 4：ステンレス316製容器の上蓋
- 5：負極
- 6：リチウム金属箔
- 7：電解液
- 8：セパレータ
- 9：ガスケット